

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11269317
PUBLICATION DATE : 05-10-99

APPLICATION DATE : 05-11-98
APPLICATION NUMBER : 10315141

APPLICANT : NIKON CORP;

INVENTOR : MOTOYAMA IZUMI;

INT.CL. : C08L 23/00 C08K 5/01 C08K 5/13 G01N 21/64 G02B 21/00 G02B 21/16

TITLE : IMMERSION OIL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an immersion oil having a small emitted amount of fluorescence by excitation with ultraviolet rays, adjustable to an arbitrary refractive index, capable of excellent characteristics with respect to toxicity, transparency, durability, viscosity, etc., by formulating a liquid polyolefin with an aromatic compound.

SOLUTION: This immersion oil is obtained by mixing (A) a liquid (co) polyolefin {e.g. a liquid polybutene or a liquid copolymer of butylene and another olefin hydrocarbon [e.g. a compound of the formula C_mH_{2m} ((m) is 2-6) having 300-2,000 number-average molecular weight]} with (B) an aromatic compound (e.g. diphenyl ether or methyl phenyl, ether) and optionally (C) a saturated hydrocarbon compound (e.g. dicyclohexyl or n-octane). Preferably the immersion oil comprises 30-90 vol. pts. of the component A, 70-10 vol. pts. of the component B and 0-60 vol. pts. of the component C.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269317

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 8 L 23/00		C 0 8 L 23/00	
C 0 8 K 5/01		C 0 8 K 5/01	
5/13		5/13	
G 0 1 N 21/64		G 0 1 N 21/64	E
G 0 2 B 21/00		G 0 2 B 21/00	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平10-315141	(71) 出願人	000004112 株式会社ニコン
(22) 出願日	平成10年(1998)11月5日		東京都千代田区丸の内3丁目2番3号
(31) 優先権主張番号	特願平10-11031	(72) 発明者	元山 いづみ
(32) 優先日	平10(1998)1月23日		東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		式会社ニコン内

(54) 【発明の名称】 液浸油

(57) 【要約】

【課題】 紫外線励起による蛍光発生量がきわめて小さく、特に熱と光に対して非常に高い耐久性を示し、環境や人体へ与える悪影響が極めて小さく、しかも光学特性（透明性、屈折率、分散性等）、粘度、不乾性、耐久性等の諸項目において良好な特性を持たせることができる液浸油を提供すること。

【解決手段】 液状ポリオレフィンに、芳香族化合物を配合してなる液浸油。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 液状ポリオレフィンに、芳香族化合物を配合してなる液浸油。

【請求項2】 液状ポリオレフィンに、芳香族化合物と飽和炭化水素化合物とを配合してなる液浸油。

【請求項3】 前記液状ポリオレフィンが液状ポリブテン（ポリブチレン）であることを特徴とする請求項1または2記載の液浸油。

【請求項4】 ブチレン（ α -ブチレン、 β -ブチレン）と他のオレフィン炭化水素との液状共重合体に、芳香族化合物を配合してなる液浸油。

【請求項5】 ブチレン（ α -ブチレン、 β -ブチレン）と他のオレフィン炭化水素との液状共重合体に、芳香族化合物と飽和炭化水素化合物とを配合してなる液浸油。

【請求項6】 前記オレフィン炭化水素が C_mH_{2m} （ $m=2\sim6$ ）で表せる化合物であることを特徴とする請求項4または5記載の液浸油。

【請求項7】 前記芳香族化合物がエーテル結合を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の液浸油。

【請求項8】 前記液状ポリオレフィンまたは前記液状共重合体を30～90体積部、前記芳香族化合物を70～10体積部、前記飽和炭化水素化合物を0～60体積部配合してなることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の液浸油。

【請求項9】 前記液状ポリオレフィンまたは液状共重合体の数平均分子量が300～2000であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の液浸油。

【請求項10】 前記液状ポリオレフィンまたは液状共重合体の数平均分子量が500～2000であることを特徴とする請求項9記載の液浸油。

【請求項11】 顕微鏡分野、蛍光顕微鏡分野、光学測定分野及びその類似分野の光学系に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の液浸油。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、透明性、粘度、耐久性等の諸項目において良好な特性を持たせることができる液浸油に関し、特に蛍光顕微鏡用液浸油として好適な低蛍光性と、光学測定分野やその類似分野等における光学用液浸油として好適である広範囲な屈折率の調整可能性とを併せて有する液浸油に関する。

【0002】

【従来の技術】液浸油は、顕微鏡分野、光学測定分野及びその類似分野の光学系において極めて一般的に用いられている。かかる分野で液浸油がよく使用される理由は、液浸油を光学系に使用すると、液浸油を使用しない光学系と比較して、実質的に少ない面収差が得られるだけでなく、対物レンズの開口数を大きくして、光学系の倍率を高めることができるからである。

【0003】この液浸油としては従来から、ツェーデル油とカーギル油がよく知られている。ツェーデル油は、杉油をトルエンにより溶解させたものであるが、例えば顕微鏡の観察に使用すると、トルエンが時間経過とともに次第に蒸発してしまい、液浸油としての光学性能が保持できなくなるばかりか、杉油と空気との酸化反応による重合が起こって、固化するという欠点があった。

【0004】また、カーギル油は、その中に多量のポリ塩化ビフェニル（PCB）を含んでいるため、人体に対する毒性を有するという欠点があった。そこで、近年では、前記欠点を有しない顕微鏡用液浸油として、フタル酸ベンジルブチルと塩素化パラフィンとからなる液浸油（米国特許第4,465,621号明細書）や、液状ジエン系重合体と流動パラフィンとからなる液浸油（特公平4-13687号）、さらには液状炭化水素重合体とジフェニルメタン誘導体、ビスー（ α -アルキルベンジル）-アルキルベンゼン誘導体または2,4-ジフェニル-4-ジメチルフェニルブタンとからなる液浸油（特公昭55-35053号）が使用されている。

【0005】また、光学測定分野及びその類似分野の光学系において、液浸油として1-ペンタノール、1,2-ジブプロモプロパン、サリチル酸メチル、ニトロベンゼン等が使用されている。これらは、使用時に要求される屈折率の物質を任意に選定して使用するのである。しかし、これらは粘性が低く液浸油の保持が困難であり、使用時に液切れが生じるのである。さらには、所望の屈折率が得られない場合がある。

【0006】そこで、石油とテレピン油、テレピン油と1,2-ジブプロモエチレン、1-ブプロモエチレンとチョウジ油など、屈折率の異なる2種類以上の相溶性のある物質を混合し、使用時に要求される屈折率の液浸油を得てこれを使用しているのである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、フタル酸ベンジルブチルと塩素化パラフィンとからなる液浸油や、液状ジエン系重合体と流動パラフィンとからなる液浸油、さらには液状炭化水素重合体とジフェニルメタン誘導体、ビスー（ α -アルキルベンジル）-アルキルベンゼン誘導体または2,4-ジフェニル-4-ジメチルフェニルブタンとからなる液浸油は、屈折率、アッベ数、解像度など、液浸油としての諸性能を十分満足するものの、紫外線励起により発する蛍光量が大きく、蛍光顕微鏡用の液浸油として使用すると、観察精度が低下するという問題があった。

【0008】蛍光顕微鏡は、紫外線等の励起光を検体に照射し、観察対象（生物の組織や細胞、細菌等）の発する蛍光を観察するものであり、生物学、医療等の分野において利用されている。特に近年は、非常に少量の細菌、細胞等による微弱な蛍光を検出する蛍光顕微鏡の技術が盛んに研究されており、かかる微弱な蛍光を検出す

る場合に、蛍光顕微鏡の光学系に用いられる液浸油が紫外線励起により発する蛍光量が大きいと、観察（検出）時のノイズとなって、観察（検出）精度が低下するので問題となる。

【0009】また、石油とテレピン油、テレピン油と1, 2-ジブromoエチレン、1-ブromoエチレンとチョウジ油など、屈折率の異なる2種類以上の相溶性のある物質を混合して得た液浸油の場合には、テレピン油やチョウジ油が酸化によって着色したり固化するという問題と、引火点の低い物質や環境及び人体に悪影響を与える物質を含む組み合わせが多いという問題があった。

【0010】本発明はかかる問題に鑑みてなされたものであり、紫外線励起による蛍光発生量がきわめて小さく、任意の屈折率に調整可能であり、特に熱と光に対して非常に高い耐久性を示し、環境や人体へ与える悪影響（毒性等）が極めて小さく、しかも光学特性（透明性、屈折率、分散性等）、粘度、不乾性、耐久性、等の諸項目において良好な特性を持たせることができる液浸油を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】そのため、本発明は第一に「液状ポリオレフィンに、芳香族化合物を配合してなる液浸油（請求項1）」を提供する。また、本発明は第二に「液状ポリオレフィンに、芳香族化合物と飽和炭化水素化合物とを配合してなる液浸油（請求項2）」を提供する。

【0012】また、本発明は第三に「前記液状ポリオレフィンが液状ポリブテン（ポリブチレン）であることを特徴とする請求項1または2記載の液浸油（請求項3）」を提供する。また、本発明は第四に「ブチレン（ α -ブチレン、 β -ブチレン）と他のオレフィン炭化水素との液状共重合体に、芳香族化合物を配合してなる液浸油（請求項4）」を提供する。

【0013】また、本発明は第五に「ブチレン（ α -ブチレン、 β -ブチレン）と他のオレフィン炭化水素との液状共重合体に、芳香族化合物と飽和炭化水素化合物とを配合してなる液浸油（請求項5）」を提供する。また、本発明は第六に「前記オレフィン炭化水素が C_mH_{2m} （ $m=2\sim6$ ）で表せる化合物であることを特徴とする請求項4または5記載の液浸油（請求項6）」を提供する。

【0014】また、本発明は第七に「前記芳香族化合物がエーテル結合を有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の液浸油（請求項7）」を提供する。また、本発明は第八に「前記液状ポリオレフィンまたは前記液状共重合体を30～90体積部、前記芳香族化合物を70～10体積部、前記飽和炭化水素化合物を0～60体積部配合してなることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の液浸油（請求項8）」を提供する。

【0015】また、本発明は第九に「前記液状ポリオレ

フィンまたは液状共重合体の数平均分子量が300～2000であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の液浸油（請求項9）」を提供する。また、本発明は第十に「前記液状ポリオレフィンまたは液状共重合体の数平均分子量が500～2000であることを特徴とする請求項9記載の液浸油（請求項10）」を提供する。

【0016】また、本発明は第十一に「顕微鏡分野、蛍光顕微鏡分野、光学測定分野及びその類似分野の光学系に用いられることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の液浸油（請求項11）」を提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明（請求項1～11）にかかる液浸油は、液状ポリオレフィンまたは前記液状共重合体に、芳香族化合物を配合して、或いは芳香族化合物と飽和炭化水素化合物とを配合して構成されている。そのため、本発明（請求項1～11）にかかる液浸油は、紫外線励起による蛍光発生量がきわめて小さい。

【0018】即ち、本発明（請求項1～11）にかかる液浸油は、非常に少量の細菌、細胞等による微弱な蛍光を検出する蛍光顕微鏡用の液浸油として用いた場合にも、紫外線励起により発する蛍光量がきわめて小さいので、観察（検出）時のノイズにより観察（検出）精度の低下が問題となることがない。また、本発明（請求項1～11）にかかる液浸油は、人体や環境に与える悪影響が少ない。

【0019】本発明にかかる液状ポリオレフィンとしては、例えば液状ポリブテン（ポリブチレン）が好ましい（請求項3）。本発明にかかるオレフィン炭化水素としては、例えばプロピレン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテンが好ましい（請求項6）。本発明にかかる芳香族化合物としては、一つの分子内に、液状ポリオレフィンまたは前記液状共重合体と相溶性の高い脂環式炭化水素基や水酸基、鎖状飽和炭化水素基、高い屈折率を与えるフェニル基を有するものであると、屈折率調整剤や界面活性剤などの第三成分である化合物を配合する必要がないので好ましい。

【0020】即ち、かかる場合には、液浸油自体が単純な構成となり、液浸油を製造する際の屈折率調整が非常に簡単になる。また、本発明にかかる芳香族化合物としては、エーテル結合を有するものが好ましい（請求項7）。本発明にかかる芳香族化合物としては、例えば、ジフェニルエーテル、ジベンジルエーテル、ベンジルフェニルエーテル、フェノキシトルエン、フェノキシ安息香酸、のように芳香族を2以上有する化合物や、メチルフェニルエーテル、エチルフェニルエーテル、ブチルフェニルエーテル、のように芳香族を一つだけ有する化合物が挙げられる。

【0021】これらの化合物は単独で使用できるが、2種類以上を任意の割合で組み合わせて使用しても良い。

また、本発明にかかる飽和炭化水素化合物としては、例えば、飽和炭化水素基が環状であるジシクロヘキシル、エチルシクロヘキサン、飽和炭化水素基が鎖状であるn-オクタン、n-ノナン、n-デカンや側差があるジメチルヘキサンやイソオクタン等が挙げられる。

【0022】なお、本発明にかかる飽和炭化水素化合物としては、この他にも、熱と光に対して非常に高い耐久性を示し、人体や環境へ与える悪影響が極めて小さい物質であれば、オクタノール、デカノールのような末端に水酸基を有する化合物を選択しても良い。これらの化合物は単独で使用できるが、2種類以上を任意の割合で組み合わせ使用しても良い。

【0023】また、前記芳香族化合物や飽和炭化水素化合物は、前記したものに限らず、その他の構造のものを任意に選択して配合しても良い。特に、高屈折率（例えば、 $n_d = 1.517$ 以上）の液浸油を得る場合には、屈折率の高い前記芳香族化合物や飽和炭化水素化合物を選択することが好ましい。本発明にかかる液浸油は、各成分の配合比を調整することにより、紫外線励起による蛍光発生量がきわめて小さく、特に、熱と光に対して非常に高い耐久性を示し、環境や人体へ与える悪影響が極めて小さく、しかも光学特性（透明性、屈折率、分散性等）、粘度、不乾性、耐久性、等の諸項目において良好な特性を持たせることができる。

【0024】例えば、液状ポリオレフィンまたは前記液状共重合体を30~90体積部、前記芳香族化合物を70~10体積部、前記飽和炭化水素化合物を0~60体積部配合してなる顕微鏡用液浸油は、紫外線励起による蛍光発生量が非常に小さく、特に、熱と光に対して非常に高い耐久性を示し、環境や人体へ与える悪影響が極めて小さく、しかも光学特性（透明性、屈折率、分散性等）、粘度、不乾性、耐久性、等の諸項目において良好な特性を有するので好ましい（請求項8）。

【0025】本発明にかかる液状ポリオレフィンまたは液状共重合体の数平均分子量は、300~2000であることが好ましい（請求項9）。液状ポリオレフィンまたは液状共重合体の数平均分子量が300以上であると、形成される液浸油の粘度が低すぎることがない（粘調である）ので好ましい。また、液状ポリオレフィンまたは液状共重合体の数平均分子量が2000以下であると、所望特性の液浸油を得るための成分調整が容易となり、また調整により得られた液浸油に所望の粘度を持たせることも容易となるので好ましい。

【0026】即ち、液状ポリオレフィンまたは液状共重合体の数平均分子量が高すぎて調製が極めて困難となり、また調整後得られた液浸油がワックス状や固体状になるという問題が発生することがないので好ましい。本発明にかかる液状ポリオレフィンまたは液状共重合体の数平均分子量は、特に好適な粘度の液浸油が得られるように、500~2000とすることがより好ましい（請

求項10）。

【0027】本発明の液浸油にかかる光学特性のうち、光の分散性はアッペ数によりその良否が示され、その値（ ν_d ）は30~65の範囲が適当である。特に蛍光顕微鏡用液浸油のアッペ数は、JISにて設定されており、 $\nu_d = 43 \pm 3$ の範囲内が最適である。また、前記光学特性のうち、液浸油の屈折率は一般に $n_d = 1.3 \sim 1.6$ の物質が用いられている。特に蛍光顕微鏡用液浸油の屈折率は、蛍光顕微鏡の対物レンズの屈折率と同一に、或いは近似するようにすればよい。

【0028】顕微鏡の対物レンズは一般に、屈折率が $n_d = 1.5 \sim 1.6$ のものが用いられるが、その中でも $n_d = 1.515$ のものが最も多く用いられている。従って、顕微鏡用液浸油の屈折率は、JISにも規定されているが、 $n_d = 1.515 \pm 0.001$ が目標となる。なお、液浸油のアッペ数は、液状ポリオレフィンまたは液状共重合体の含有量を変化させることにより、また液浸油の屈折率は、前記芳香族化合物や、前記飽和炭化水素化合物の種類や配合比を変化させることにより、それぞれ調整することができる。

【0029】本発明の液浸油は、従来の液浸油と比較して、人体や環境に対する悪影響が無いか或いは極めて低く、高温環境や光照射環境での長期間放置に於いても経時変化がほとんど見られない上、屈折率やアッペ数等の光学特性の調整が容易である。さらには、非常に小さな自発蛍光量しか示さないため、一般顕微鏡用液浸油や光学測定分野及びその類似分野の光学系用の液浸油としてだけでなく、例えば蛍光顕微鏡用液浸油としても最適な液浸油となる（請求項11）。

【0030】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0031】

【実施例1】<実施例1>数平均分子量1000のポリブテン62v o 1%と、ジフェニルエーテル27v o 1%及び流動パラフィン11v o 1%をビーカーに採り、大気開放下40℃に加熱し30分間混合した後、室温まで冷却して $n_d = 1.515$ 、 $\nu_d = 42$ の蛍光顕微鏡用の液浸油を得た。

<実施例2>数平均分子量1000のポリブテン22v o 1%と、ジフェニルエーテル62v o 1%及びデカノール16v o 1%をビーカーに採り、大気開放下40℃に加熱して30分間混合した後、室温まで冷却して $n_d = 1.540$ 、 $\nu_d = 32$ の蛍光顕微鏡用の液浸油を得た。

<実施例3>数平均分子量1000のポリブテン20v o 1%と、ジフェニルエーテル8v o 1%及びデカノール72v o 1%をビーカーに採り、大気開放下40℃に加熱して30分間混合した後、室温まで冷却して $n_d = 1.460$ 、 $\nu_d = 51$ の液浸油を得た。

<比較例1、2>蛍光顕微鏡用の液浸油として市販の低蛍光オイルを2種類選定し、実施例の比較対象とした。

【0032】上記の各実施例及び各比較例の液浸油について、下記に記した各評価を行った。その評価結果を表1に示す。光学的特性は、JIS K2101に準拠し、屈折率(n_d)、アッペ数(ν_d)の測定を行った。動粘度については、JIS K2283に基づき、25℃における動粘度測定を行い、120~600cStの範囲内のものを良好(○)とした。

【0033】不乾性については、JIS C2101電気絶縁油に記載の13項(蒸発試験)の手順に従い、30℃の雰囲気下に24時間放置する試験を行い、蒸発量1wt%未満のものを良好(○)とした。外観については、液浸油自身の濁りの有無を確認し、濁りのないものを良好(○)とした。

【0034】耐候性については、次に示す光照射試験及び加熱劣化試験の結果が良好であり、かつ当該試験後の屈折率、アッペ数、色相の変化が無いものを良好(○)とした。光照射試験は、40gの試料を直径9cmのシャーレに採り、20Wの白色ランプを光源として、試料と白色ランプの間隔を15cmに保った状態で、光を120時間照射した後の屈折率、アッペ数、色相の変化を調査して、いずれも変化が無いものを良好(○)とした。

【0035】加熱劣化試験は、40gの試料を50mlの共栓付三角フラスコに採り、70℃に調整した高温槽中に24時間放置した後の屈折率、アッペ数、色相の変化を調査して、いずれにも変化が見られなかったものを良好(○)とした。解像力は、屈折率が $n_d=1.5140\sim1.5160$ の範囲内のものを良好(○)とし

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
屈折率(n_d)	1.515	1.540	1.460	1.515	1.515
アッペ数(ν_d)	42	32	51	41	44
蛍光量	○	○	○	×	×
動粘度	○	○	○	○	○
不乾性	○	○	○	○	○
外観	○	○	○	○	○
耐候性	○	○	○	×	○
解像力	○	○	○	○	○
色収差	○	○	○	○	○
透明度	○	○	○	○	○

【0040】

【表2】

表 2

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
340nm励起	18	18	19	>100	29
385nm励起	4	3	4	43	20
410nm励起	1.9	2.1	2.1	6.1	5.3
510nm励起	0.4	0.4	0.4	0.8	0.7
546nm励起	0.1	0.2	0.1	0.5	0.5

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の液浸油は、紫外線励起による蛍光発生量がきわめて小さく、特に熱と光に対して非常に高い耐久性を示し、環境や人体

た。

【0036】色収差は、アッペ数が $n_d=30\sim65$ の範囲内のものを良好とした。透明度は、JIS K0115により、透過率が95%以上を示すものを良好(○)とした。また、蛍光顕微鏡では通常の場合、光源として超高圧水銀ランプなどを使用して蛍光を励起させるための紫外線を発する。この場合に用いられる励起光としては、340nm励起、365nm励起、410nm励起、510nm励起、546nm励起の各励起光があり、各励起光において蛍光の発生量が少ないことが望ましい。

【0037】実施例1~3及び比較例1、2の各励起光における蛍光強度(相対強度)を表2に示す。表1及び表2に示したように、本実施例の液浸油は市販の顕微鏡用液浸油や光学測定分野及びその類似分野の光学系用の液浸油と比べて、蛍光発生において特に優れた性能を有する。

【0038】即ち、本実施例の液浸油は、非常に少量の細菌、細胞等による微弱な蛍光を検出する蛍光顕微鏡用の液浸油として用いた場合にも、紫外線の前記各励起により発する蛍光量がきわめて小さいので、観察(検出)時のノイズにより観察(検出)精度の低下が問題となることがない。また、本実施例の液浸油は、紫外線励起による蛍光発生量がきわめて小さく、特に熱と光に対して非常に高い耐久性を示し、環境や人体へ与える悪影響が極めて小さく、しかも光学特性(透明性、屈折率、分散性等)、粘度、不乾性、耐久性、等の諸項目において良好な特性を有する。

【0039】

【表1】

へ与える悪影響が極めて小さく、しかも光学特性(透明性、屈折率、分散性等)、粘度、不乾性、耐久性、等の諸項目において良好な特性を持たせることができる。

【0042】即ち、本発明の液浸油は、それ自体の蛍光

発生量がきわめて小さく、かつ、屈折率、アッペ数、粘度、解像力などの他の諸特性も良好であり、例えば蛍光

顕微鏡用液浸油として好適な特性を有する。
以上

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
G 0 2 B 21/16

識別記号

F I
G 0 2 B 21/16